

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120172

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C08L 71/00
C08F 6/14
C08F290/06
C08J 3/03
C08J 3/075
C08L 9/10
C08L 21/02

(21)Application number : 07-140960

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 08.06.1995

(72)Inventor : KIDDER KEVIN R
KURUGANTI VIJAYA K
KULICH DONALD M
GRAF JOHN F

(30)Priority

Priority number : 94 259314 Priority date : 13.06.1994 Priority country : US

(54) AGGLOMERATING AGENT LATEX WITH BOUND POLY(ETHYLENE OXIDE)

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an agglomerating agent which, even when added in a small amount, can agglomerate rubber particles in a rubber latex into uniform agglomerated rubber particles having a desired large particle size and a desired particle size distribution by selecting a specified agglomerating agent.

CONSTITUTION: The agglomerating agent latex is obtained first by radically copolymerizing (A) an ethylenically unsaturated monomer (desirably, butyl acrylate) with (B) a vinyl functional group-containing polyoxyethylene [e.g. poly(ethylene glycol) monomethacrylate] in the presence of water to form agglomerating agent particles with bound polyoxyethylene. The agglomerating agent particles are then mixed with a latex of rubber particles (desirably, butadiene homopolymer or copolymer) having a mean particle size of 15-200 nm (in terms of a weight-mean diameter). It is desirable that the average molecular weight of component B is 3,500-7,000. It is desirable that the contents of components A and B are 89-97 wt.% and 0.9-2 wt.% based on the weight of the agglomerating agent particles, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120172

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/00	L Q E			
C 0 8 F 6/14	M F K			
290/06	M R S			
C 0 8 J 3/03	C E Q			

C 0 8 J 3/ 03

C E Q

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-140960	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタデー、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成7年(1995)6月8日	(72) 発明者	ケヴィン・リード・キッター アメリカ合衆国、ニューヨーク州、マル タ、ドラムモンド・リッジ、101番
(31) 優先権主張番号	2 5 9 3 1 4	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1994年6月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結合ポリ (エチレンオキシド) を有する凝集剤ラテックス

(57) 【要約】

【目的】 ゴムラテックスのゴム粒子の凝集法を提供する。

【構成】 この方法は粒子中に結合された高分子量ポリオキシエチレンを含む粒子をもつラテックスの形態である凝集剤を製造する工程を含む。この凝集剤をエラストマーラテックスと混合して凝集エラストマー粒子を形成する。この方法は均一な粒度の凝集粒子の形成を与え、そして所望の凝集エラストマーラテックスを与えるために少量で使用し得る非表面活性剤型のポリオキシエチレンを利用するものである。これらの凝集粒子はついでアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体のようなグラフト共重合体用の基幹として使用し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 つぎの工程：

(A) (a) エチレン性不飽和単量体及び (b) ビニル官能基を含むポリオキシエチレンのラジカル共重合により凝集剤ラテックスを形成し、その際共重合を水の存在下で行い、該共重合によってポリオキシエチレンが結合された凝集剤粒子を形成し；

(B) かく得られる凝集剤粒子を、重量平均基準で直径15ナノメートルないし200ナノメートルの平均粒度をもつゴム状粒子のラテックスと混合して凝集剤粒子を形成する；工程を含んでなるゴム状重合体のラテックスの凝集法。

【請求項2】 ゴム状粒子がポリブタジエン粒子及びブタジエンの共単量体粒子から選んだ粒子である請求項1記載の方法。

【請求項3】 ポリオキシエチレンが1,500ないし50,000の範囲の数平均分子量をもつ請求項1記載の方法。

【請求項4】 凝集剤粒子が該凝集剤粒子の合計重量に基づいて75重量%ないし99重量%のブチルアクリレート及び0.5ないし10重量%のポリオキシエチレンを含有してなる請求項1記載の方法。

【請求項5】 凝集剤粒子が1.0ないし2.0の範囲の重量平均直径対数平均直径の比をもつ請求項1記載の方法。

【請求項6】 本質的に前記共重合及び前記凝集の工程からなる請求項1記載の方法。

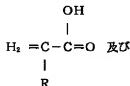
【請求項7】 前記共重合及び前記凝集の工程からなる請求項1記載の方法。

【請求項8】 ポリオキシエチレンが2,000ないし10,000の範囲の数平均分子量をもつ請求項1記載の方法。

【請求項9】 ポリオキシエチレンのビニル官能性分子部分がメチルメタクリレート単量体から誘導される請求項1記載の方法。

【請求項10】 工程(A)の共重合がさらに重合体状種粒子を含有する請求項1記載の方法。

【請求項11】 ビニル官能基含有ポリオキシエチレンが式：



$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OR}'$
(式中、R及びR'は独立的に水素又はC₁-C₄アルキル基でありそしてnは50ないし200である)の縮合生成物である請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエラストマーラテックスの凝集法、特に高分子量ポリアルキレンオキシド結合重合体の使用を特徴とするエラストマーラテックスの凝集法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリ(オキシエチレン)表面活性剤を混合物の形又はブロック共重合体中のブロックとして使用することは既知である。特定の例えば、たとえば米国特許第4,357,270号明細書にはゴム状ラテックスを該ゴム状ラテックスよりも高い親水性をもつアルキルアクリレート重合体及びエチレンオキシドの付加生成物からなる非イオン表面活性剤と混合することによるゴム状重合体ラテックスの凝集法が開示されている。また、欧州特許出願87-409,293号(1987年12月16日付公開)には重合体及び表面活性剤として5-95%の範囲のポリオキシエチレン含量をもつ多相重合体を添加することによるゴム状ラテックスの凝集法が開示されている。しかしながら、これらの方法は典型的にはポリエチレンオキシドを含む重合体又は共重合体の形で非イオン活性剤を使用することを意図するものであった。

【0003】

【発明の概要】本発明の方法は、不飽和単量体とビニル官能基を含む高分子量ポリオキシエチレンとのラジカル共重合によって形成された非表面活性剤型の高分子量ポリ(オキシエチレン)結合重合体を使用してランダム共重合体の凝集剤ラテックスを形成し、ついでこの凝集剤ラテックスを凝集すべきラテックスに添加し、その後混合物を凝集すべきラテックス中に存在する重合体のガラス転移温度より高い温度において攪拌して凝集剤粒子を形成する工程を包含する。得られる凝集剤粒子は、凝集すべきラテックスに比較的小さい粒度を使用しながら低濃度の凝集剤の使用で所望の大きな粒度及び所望の粒度分布を達成し得る。

【0004】

【発明の詳細な開示】凝集剤ラテックスはビニル官能基を含む高分子量ポリオキシエチレンを一種又はそれ以上の不飽和単量体の存在下で反応させることによって得られる。好ましい不飽和単量体はスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブタジエン及びイソブレンのようなエチレン性不飽和、水溶性単量体である。より好ましい不飽和単量体はアクリル酸及びメタクリル酸のエステルである。もっとも好ましい不飽和単量体はブチルアクリレートである。種粒子を使用することによって凝集剤粒子の粒度を制御し得る。上述したエチレン性不飽和単量体の一種又はそれ以上から製造された重合体状種粒子ラテックスは好ましくは種粒子のD₁(重量平均直径)が50ナノメートルないし200ナノメートルの範囲、より好ましくは75

ナノメーターないし150ナノメーターの範囲、もっとも好ましくは100ナノメーターないし120ナノメーターの範囲であるポリ(ブチルアクリレート)種粒子ラテックスである。このポリオキシエチレン重合体は表面活性剤として作用しない高分子量単独重合体であり、より特定的には1,500ないし50,000の範囲、より好ましくは2,000ないし10,000の範囲、もっとも好ましくは3,500ないし7,000の範囲の数平均分子量をもつ点で従来のポリオキシエチレン凝集剤物質とは相違する。さらに、このポリオキシエチレンはメチルメタクリレートのようなビニル官能性単量体で末端キップされている。この種粒子をエチレン性不飽和単量体及びビニル官能性高分子量ポリオキシエチレンと組み合わせて使用することによって、低分子量ポリオキシエチレン物質を使用する単純な表面活性剤型のブロック共重合体ではなくて高分子量ポリオキシエチレン単独重合体をエラストマー粒子上に結合した形態の凝集剤粒子を形成することができる。さらに、粒子に結合された形態の高分子量ポリオキシエチレンを使用することによってポリオキシエチレンの使用量を比較的小量で済ますことができる。前述したように、凝集剤ラテックスはビニル官能性種粒子をエチレン性不飽和単量体(ブチルアクリレートのような)と、及びビニル末端キップ高分子量ポリオキシエチレン(ポリ(エチレングリコール)モノメタクリレートのような)と、多量の水の存在及び場合によっては凝集剤ラテックスの粒子の形成を促進するために少量のモノ硫酸ナトリウム、インデシルスルホコハク酸ジナトリウム、過硫酸ナトリウム及びメタ重亜硫酸ナトリウムのような添加剤の存在下で、反応させることによって形成される。反応は高温、たとえば65℃でかつ低減されたpH、たとえば4で行うことが好ましい。ポリオキシエチレン結合粒子は凝集剤粒子の合計重量に基づいて好ましくは0.5ないし10重量%、より好ましくは1ないし3.5重量%、もっとも好ましくは2ないし3重量%のポリオキシエチレンを含有し; また任意に凝集剤粒子の合計重量に基づいて好ましくは0.5ないし20重量%、より好ましくは0.7ないし10重量%、もっとも好ましくは0.9ないし2重量%の割合の種粒子を含有し; また好ましくは凝集剤粒子の合計重量に基づいて75ないし99重量%、より好ましくは85ないし98重量%、もっとも好ましくは89ないし97重量%の割合のエチレン性不飽和単量体を含有する。前述したように、エチレン性不飽和単量体、ビニル官能性高分子量ポリオキシエチレン、及び種粒子は化合/反応して粒子内部に結合された高分子量ポリオキシエチレンをもつ凝集剤粒子を形成する。また、前述したように、高分子量ポリオキシエチレンは表面活性剤の性質であるとは考えられない、何故ならこのポリオキシエチレンはそのブロック共重合体と比較して本質的に高い親水性を示す物質であるからである。上述したように、

本発明の方法は比較的小量のポリオキシエチレンを使用してゴムラテックスの凝集を有効に達成することができる。ビニル官能性単量体及び種粒子ラテックスの物理的混合物は凝集剤ラテックスとしては作用しない。得られる凝集剤ラテックスは好ましくは50ナノメーターないし500ナノメーターの範囲、より好ましくは250ナノメーターないし450ナノメーターの範囲、もっとも好ましくは330ナノメーターないし435ナノメーターの範囲の凝集剤粒子の粒度をもつ。得られる凝集剤粒子は狭い粒度分布をもち、これは均一な生成物を形成する場合に特に望ましいことである。より特定のにいえば、凝集剤粒子の重量平均直径対数平均直径の比が1.0ないし2.0の範囲、より好ましくは1.01ないし1.07の範囲、もっとも好ましくは1.02ないし1.03の範囲である。限定された粒度分布をもつ単一モードの凝集剤ラテックスを使用すれば二重モードの凝集ラテックスが得られ、一方多モードの凝集剤ラテックス又は単一モードの凝集剤ラテックスの適当な混合物を使用すれば広いかつ制御された粒度分布をもつ凝集ラテックスが得られる。

【0005】かく得られる凝集剤ラテックスは水中の凝集剤粒子をもち、そして得られる凝集ラテックスはついで所望の凝集ゴム粒子粒度を得るためにエラストマーラテックスに添加することができる。凝集剤粒子の使用量は凝集されるゴム粒子の重量%として表わして、好ましくは凝集される粒子100重量部に基づいて0.5ないし10重量部の範囲、より好ましくは凝集される粒子100重量部当たり1ないし5重量部の範囲、もっとも好ましくは凝集される粒子100重量部に基づいて2ないし4重量部の範囲である。エラストマーラテックスの粒子(凝集される粒子)は好ましくは重合体状ジエン粒子又は重合体状アルキルアクリレート粒子であり、より特定にはポリブチルアクリレート、ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン及び/又はアクリロニトリルとの共重合体の粒子、より好ましくはブタジエンの単独重合体及び共重合体の粒子である。適当なジオレフィンにはさらにイソブレンも包含する。

【0006】エラストマーラテックス(凝集されるラテックス)のエラストマー粒子の粒度は小さい粒子であることが好ましく、これは小さい粒子は典型的には製造するのに必要な反応時間が一番少ないからであり、そしてその粒度は好ましくは重量基準の平均直径で15ナノメーターないし200ナノメーターの範囲、より好ましくは75ナノメーターないし150ナノメーターの範囲、もっとも好ましくは80ナノメーターないし120ナノメーターの範囲である。凝集工程は好ましくはエラストマー物質のガラス転移温度より高い温度、より特定のにいえば、好ましくは50℃ないし75℃の範囲の温度で行われる。

【0007】得られる凝集剤粒子は典型的には二重モード

の粒度分布をもち、そのより大きい凝集粒子は150ナノメートルないし700ナノメートルの範囲、より好ましくは300ナノメートルないし600ナノメートルの範囲、もっとも好ましくは325ナノメートルないし550ナノメートルの範囲の重量平均直径（典型的には毛管流体力学的分別によって測定して）をもつ。凝集されるエラストマー粒子の割合は典型的にはエラストマー粒子の全重量に基づいて10ないし30重量%の範囲、より典型的には11ないし25重量%の範囲、もっとも典型的には12ないし20重量%の範囲である。

【0008】これらの凝集粒子はついでアクリロニトリル-ブタジエンスチレングラフト共重合体のためのゴム基幹として使用することができる。グラフト共重合体の製造にはビニル芳香族単量体及びエチレン性不飽和ニトリル単量体及び/又はアルキルメタクリレート単量体を（凝集及び非凝集）ゴム粒子と反応させることができる。適当なグラフト共重合体の例はアクリロニトリル-ブチルアクリレート-スチレン、アクリロニトリル-ブチル

* タジエンスチレングラフト共重合体及びメチルメタクリレート-ブタジエンスチレングラフト共重合体を包含する。これらのグラフト共重合体は熱可塑性樹脂、たとえばビニル芳香族重合体及び共重合体及びアルキルメタクリレート重合体及び共重合体、のための耐衝撃性改良剤として使用し得る。

【0009】

【実施例の記載】本発明の凝集剤ラテックスの製造及び使用について以下実施例を挙げて説明する。狭い粒度分布のポリ（ブチルアクリレート）“種”ラテックスを、ブチルアクリレートを表面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム及びイソデシルスルホコハク酸ジナトリウムの存在下かつ開始剤として過硫酸ナトリウム（SPS）及びメタ重硫酸ナトリウム（SMB S）の存在下に、pH約4及び65℃で重合することによってD_v = 110 nmにおいて製造する。この“種”ラテックスを下記の処方で使用する。

【0010】

凝集剤の処方

凝集剤 成分/重量部	A	B	C
“種”	9.925	4.963	1.985
水	300.537	—	—
ブチルアクリレート	90.075	95.037	98.015
SMB S	0.0532	—	—
SPS	0.0939	—	—
PEG200MM	2.6	—	—
粒度 [CHDF-1000; マテック (Matec)]			
D _v (nm)	224.6	259.5	341.5
D _v /D _w	1.07	1.03	1.03

凝集剤の処方

凝集剤 成分/重量部	D	E	F	G
“種”	1.1	1	0.9	1.985
水	300.537	—	—	—
ブチルアクリレート	98.9	99	99.1	98.015
SMB S	0.0532	—	—	—
SPS	0.0939	—	—	—
PEG200MM	2.6	—	—	—
粒度 [CHDF-1000; マテック]				
D _v (nm)	413.5	433.9	448.8	346.6
D _v /D _w	1.03	1.03	1.03	1.02

但し、表中の——は同左の数値を示す略号とする。

PEG200MMはポリ（エチレングリコール）モノメタクリレート200ダルトン（Dalton）【ポリサイエンス、インク。（PolySciences, Inc.）製】である。反応は65℃で3時間行った。得

られる凝集剤ラテックスの粒度を示す。

【0011】凝集剤の結晶

凝集剤は後記の実施例によって例証されるごとく、少量ずつ粒径D_v = 90 nm（CHDF-1000）のポリ

7
ブタジエンラテックスに添加する。

凝集剤	使用量 (PBDの %として)	凝集粒子ピークの D, (nm) [*]	凝集粒子割合 (%) [*]
A	3	325	20
C	3	510	12
D	3	763	12
E	3	805	10
F	3	833	8
G	3	673	15
H [*]	3		

注:

Hはゴム100部に基づいてA及びビニル官能性単量体 (PEG200M
MA) の3/0.7比の物理的混合物である。

【0012】^{*} 二重モード粒度分布が得られた。記載
した粒度はより大きい粒子のピークのみについてのも
のである。

^{*} より大きい粒度に凝集されたポリブタジエンの重量
%。

* Gの凝集剤をD, = 82.1の粒度をもつポリブチルア
クリレート凝集のために使用しかつ3%の割合で使用
したところ凝集粒子ピークD, 370 (nm), 凝集率
10%を与えた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/075	C E Q			
C 0 8 L 9/10	L B F			
21/02	L B R			
(72)発明者	ヴィジャヤ・クマール・クルガンティ			
	アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア			
	州、ワシントン、コヴェントリー・コー			
	ト、33番			
(72)発明者	ドナルド・マイケル・クーリッチ			
	アメリカ合衆国、オハイオ州、マリエッ			
	タ、ボックス386エー、アールティー7			
	(番地なし)			
(72)発明者	ジョン・フレデリック・グラフ			
	アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア			
	州、ヴィエナ、51エスティー・ストリー			
	ト、809番			

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成14年8月28日(2002. 8. 28)

【公開番号】特開平8-120172
 【公開日】平成8年5月14日(1996. 5. 14)
 【年通号数】公開特許公報8-1202
 【出願番号】特願平7-140960
 【国際特許分類第7版】

C08L 71/00 LQE
 C08F 6/14 MFK
 290/06 MRS
 C08J 3/03 CEQ
 3/075 CEQ
 C08L 9/10 LBF
 21/02 LBR

【F I】
 C08L 71/00 LQE
 C08F 6/14 MFK
 290/06 MRS
 C08L 9/10 LBF
 21/02 LBR
 C08J 3/03 CEQ

【手続補正書】
 【提出日】平成14年6月5日(2002. 6. 5)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 つぎの工程：
 (A) (a) エチレン性不飽和単量体及び(b) ビニル官能基を含むポリオキシエチレンのラジカル共重合により凝集剤ラテックスを形成し、その際共重合を水の存在下で行い、該共重合によってポリオキシエチレンが結合された凝集剤粒子を形成し；
 (B) かく得られる凝集剤粒子を、重量平均基準で直径15ナノメートルないし200ナノメートルの平均粒度をもつゴム状粒子のラテックスと混合して凝集粒子を形成する；

工程を含んでなるゴム状重合体のラテックスの凝集法。

【請求項2】 ゴム状粒子がポリブタジエン粒子及びブタジエンの共単量体粒子から選んだ粒子である請求項1記載の方法。

【請求項3】 ポリオキシエチレンが1, 500ないし50, 000の範囲の数平均分子量をもつ請求項1記載の方法。

【請求項4】 凝集剤粒子が該凝集剤粒子の合計重量に

基づいて75重量%ないし99重量%のブチルアクリレート及び0. 5ないし10重量%のポリオキシエチレンを含有してなる請求項1記載の方法。

【請求項5】 凝集剤粒子が1. 0ないし2. 0の範囲の重量平均直径対数平均直径の比をもつ請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記共重合及び前記凝集の工程からなる請求項1記載の方法。

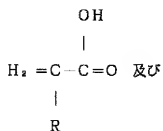
【請求項7】 ポリオキシエチレンが2, 000ないし10, 000の範囲の数平均分子量をもつ請求項1記載の方法。

【請求項8】 ポリオキシエチレンのビニル官能性分子部分がメチルメタクリレート単量体から誘導される請求項1記載の方法。

【請求項9】 工程(A)の共重合がさらに重合体状種粒子を含有する請求項1記載の方法。

【請求項10】 ビニル官能基含有ポリオキシエチレンが式：

【化1】



$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OR}'$
 (式中、R及びR'は独立的に水素又はC₁-C₄アルキル基でありそしてnは50ないし200である)の縮合生成物である請求項3記載の方法。